

自己集積化分子膜

原子・分子・微粒子・クラスターなどの微小要素が、自発的に集合し規則的な配列を形作ることがある。このような自己組織化現象を利用する薄膜形成は、ボトムアップ表面ナノテクノロジーのひとつであると言える。自己組織化現象を利用する表面処理プロセスのひとつに、有機分子の自己集合性を利用する単層膜／多層膜形成がある。本稿では、このような分子膜を、

(1) 有機分子が固体表面に化学吸着する際に形成される分子集合体であり、

(2) 前駆体分子が液相ないし気相中にある時の分子配列状態と比較すると、薄膜を形成したときに分子配向性や配列規則性が向上している分子膜、

と定義する。吸着分子層が一層の場合、すなわち単分子膜が形成される場合には、Self-Assembled Monolayer, SAM と名付けられている。日本語では、自己集積化単分子膜あるいは自己組織化単分子膜と呼ばれることが多い。完成した単分子膜の分子配列構造の観点から見れば自己組織化という表現が、分子が集合していくプロセスを中心に考えれば自己集積化という言葉が当てはまる。しかし、assemble という英単語に組織・組織化という意味は無い。自己組織化単分子膜という表現は多分に意識である。より直接的な日本語訳である自己集積化単分子膜の呼称を、本稿では採用する。

特定の物質に親和性を有する有機分子の溶液に、その物質で構成される基板を浸漬すると、有機分子が材料表面に化学吸着し有機薄膜が形成される^{1),2)}。ある種の有機分子が固体表面への特異な吸着現象を示すことは古くから知られていた^{3),4)}が、場合によっては、吸着の過程で吸着分子同士の相互作用によって自発的に集合体を形成し、吸着分子が緻密に配列した分子膜が形成されることが、近年の研究によって、

特に分析技術の進歩によって、明らかになってきた。

SAMの形成手法および成長過程を、図1に示す。SAM構成分子の溶液中に基板を浸漬すると、基板表面に到達した分子は基板と化学反応し表面に吸着する。当然、分子は反応性官能基が基板表面を向いた方向に吸着する。反応時間が経過するにつれて吸着分子数は増加し、基板上の反応サイトがすべて覆い隠されると、これ以上反応が進まないため成長が停止する。自己集積化する分子の多くは、長鎖アルキル基や芳香族環を有している。隣接する吸着分子間には、アルキル基鎖同士にはファンデルワールス力や疎水性相互作用が、ベンゼン核同士には π 電子相互作用が、分子がより集合するように親和的に働く。その結果、吸着分子が集合した方が熱力学的に安定になるため、分子が集積化した単分子膜が形成される。

自己集積化による単層膜成長プロセスを適宜繰り返すことで、多層膜を形成することができる^{5)~7)}。吸着分子の両端ともに反応活性基である bi-functional 分子を使う方法、片方の官能基を保護基で不活性化し単分子膜を集積化した後、保護基を外して反応活性表面を得る方法、不活性官能基を化学処理して反応活性にする方法などがある。

SAM形成は、単分子膜が完成した時点で膜成長が自動的に止まる、自己停止型のプロセスである。膜厚1~2 nm という分子レベルの超薄膜を形成するのに、精密なプロセス管理による膜厚制御を必要としない。通常、反応温度と溶液温度を管理し、一定時間以上反応させるだけで単分子膜が形成される。分子の長さを変えることで、正確に膜厚を制御することもできる。単分子膜で覆われた基板の最表面は、吸着分子の反応末端とは対末端側にある官能基で終端化される。集積化する分子の種類を選ぶことでさまざまな化学的・物理的特性が表面に付与される。吸着分子が侵入できるすき間があれば、どこにでも被覆が可能であり、細孔の内壁や凹凸形状のある表面などにも、その形状に沿って単分子膜を形成することができるなどの特徴を持つ。

文 献

- 1) A. Ulman ; *Chem. Rev.*, **96**, 1533 (1996).
- 2) <http://www.mtl.kyoto-u.ac.jp/groups/sugimura-g/PDF/Introduction-To-SAM.pdf>
- 3) W. C. Biegelow, D. L. Pickett and W. A. Zisman ; *J. Colloid Sci.*, **1**, 513 (1946).
- 4) L. O. Brockway and J. Karle ; *J. Colloid Sci.*, **2**, 277 (1947).
- 5) H. Sugimura, H. Yonezawa, S. Asai, Q.-W. Sun, T. Ichii, K.-H. Lee, K. Murase, K. Noda and K. Matsushige ; *Colloid Surf. A*, **321**, 249 (2008).
- 6) K. Ogawa, N. Mino, H. Tamura and M. Hatada ; *Langmuir*, **6**, 851 (1990).
- 7) Y.-J. Kim, J. Han, H. Sano, K.-H. Lee, K. Noda, T. Ichii, K. Murase, K. Matsushige and H. Sugimura ; *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 1507 (2009).

(京都大学 杉村博之)

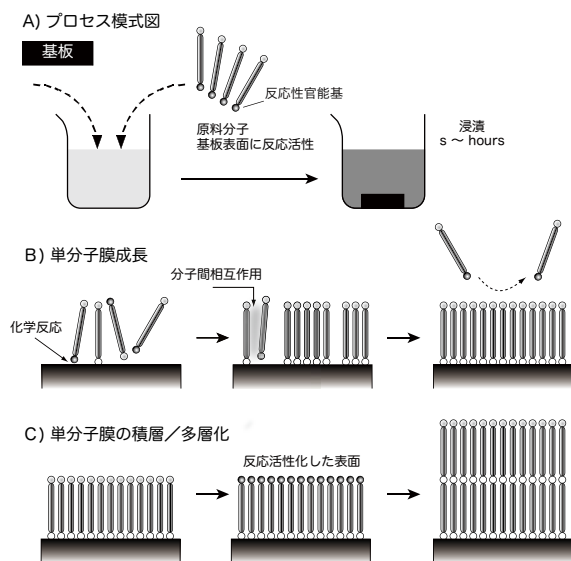


図1 Self-assembled monolayer/multilayer の形成

A) SAM 形成プロセス図, B) 単分子膜成長模式図,
C) 単分子膜の表面活性化と多層化